

©Derwent Information

New surfactant soluble modified bio-polymer - obtained from chitosan and cyclic di:carboxylic anhydride, used in cosmetic or pharmaceutical compositions as moisture regulator

Patent Number : **DE19604180**

International patents classification : C08B-037/08 A61K-007/00 A61K-007/48 A61K-031/70 A61K-031/73 A61K-047/36

• **Abstract :**

DE19604180 A Biopolymers (I) with improved surfactant solubility are obtained by reacting chitosan (II) with cyclic dicarboxylic anhydrides (III). Also claimed are the preparation of (I).

USE - The use of (I) is claimed for the preparation of cosmetic or pharmaceutical preparations. (I) have moisture regulating and film-forming properties, and are especially used in skin or hair-care compositions. Typically (I) are used for reducing loss of moisture from the skin. Cosmetic or pharmaceutical compositions contain (I) at 0.1-5 (preferably 0.5-2) weight %.

ADVANTAGE - Unlike natural (II), (I) form stable, clear solutions in the presence of anionic and/or nonionic surfactants or under alkaline conditions. The desirable use properties of (II) are maintained. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE19604180 A1 19970807 DW1997-37 C08B-037/08 6p * AP: 1996DE-1004180 19960206
EP-789034 A2 19970813 DW1997-37 C08B-037/08 Ger 7p AP:
1997EP-0101242 19970128 DSR: DE ES FR GB IT NL
JP09221503 A 19970826 DW1997-44 C08B-037/08 6p AP:
1997JP-0023625 19970206
DE19604180 C2 19971218 DW1998-03 C08B-037/08 5p AP:
1996DE-1004180 19960206
Priority n° : 1996DE-1004180 19960206
Covered countries : 7
Publications count : 4
Cited patents : No-SR.Pub

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) HENKEL AG
Inventor(s) : MOELLER H; WACHTER R

• **Accession codes :**

Accession N° : 1997-394734 [37]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-126986

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E07 A10-E09
A12-V01 A12-V04 B04-C02E3 B14-R01
B14-R02 D08-B D08-B03
Derwent Classes : A11 A96 B04 D21

• **Update codes :**

Basic update code : 1997-37
Equiv. update code : 1997-37; 1997-44;
1998-03

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 04 180 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 04 180.5
㉑ Anmeldetag: 6. 2. 96
㉒ Offenlegungstag: 7. 8. 97

①) PAG
⑤ Int. Cl. 6: *Atkase*
C 08 B 37/08
A 61 K 7/48
A 61 K 31/70
// B01F 17/42, 17/08,
17/10, 17/28, 17/44,
17/56, 17/30, 17/22,
17/34

DE 196 04 180 A 1

H2193

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Wachter,
Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

㉙ Entgegenhaltungen:
FR 27 01 266
EP 03 82 150 B1
WO 91 05 808
SU 802290 in Derwent 81-81269D/44;
JP 02107601 A in Derwent 90-167445/22;
Makromol. Chem., 1976, 177, 3589-3600;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉚ Biopolymere mit verbesserter Tensidlöslichkeit
- ㉛ Es werden neue Biopolymere mit verbesserter Löslichkeit mit anionischen und nichtionischen Tensiden vorgeschlagen, die man erhält, indem man kationische Biopolymere vom Chitosantyp mit Dicarbonsäureanhydriden derivatisiert.

DE 196 04 180 A 1



5

10

15

20

25

30

30

35

35

40



55

50

Cyclische Dicarbonsäureanhydride

Die cyclischen Dicarbonsäureanhydride, die im Sinne der Erfindung für die Derivatisierung in Betracht kommen, leiten sich vorzugsweise von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ab. Typische Beispiele sind Anhydride auf Basis von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Methylbernsteinsäure, Phthalsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure und 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid. Bevorzugt ist der Einsatz von Malein-, Bernstein- und Glutarsäureanhydrid sowie deren Mischungen.

Verfahren

Für die Umsetzung werden die Chitosane vorzugsweise in 0,1 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 gew.-%iger Lösung vorgelegt, wobei sich als Lösungsmittel beispielsweise wäßrige Salzsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure oder Glycolsäure bewährt haben. Das molare Einsatzverhältnis der Chitosane — bezogen auf den Monomerbaustein — und der Dicarbonsäureanhydride kann 1 : 0,1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 1,0 betragen. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einem pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 6,5 durchgeführt. Dazu empfiehlt es sich, den pH-Wert durch Zugabe von wäßrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -carbonaten und/oder -hydrogencarbonaten einzustellen. Eine weitere, abweichende Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man beim pH-Wert der sauren Chitosanlösung (pH = 3,0 bis 4,0) das Anhydrid zugibt. Unter diesen Bedingungen ändert sich der pH-Wert des Endproduktes nur unwesentlich, die Viskosität wird jedoch signifikant abgesenkt.

Die cyclischen Anhydride können in Substanz eingesetzt werden, es ist jedoch bevorzugt, Lösungen in einem wassermischbaren Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 2-Butanon, Ethylendiglycoldimethylether, N-Methylpyrrolidon oder dergleichen zu verwenden. Die Reaktion kann bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 20 bis 50°C und eine Reaktionszeit von 0,5 bis 3 h. Wird ein leicht flüchtiges Lösungsmittel mitverwendet, empfiehlt es sich, dieses nach Abschluß der Reaktion im Vakuum wieder abzutrennen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Biopolymere verfügen über ausgezeichnete feuchtigkeitsregulierende und filmbildende Eigenschaften und eignen sich daher zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, speziell Haut- und Haarpflegemitteln, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 5 und vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die Zubereitungen können mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder pflanzliche Eiweißfettsäurekondensate.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe kommen Emulgatoren, Überfettungsmittel, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein. Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycoethergruppe.

Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten: (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (a2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; (a3) Glycerinmono- und -diester von Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; (a4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga und (a5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (a6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerin-polyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihr Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,617, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Z-

glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt. Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_{8/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das $C_{12/18}$ -Acylsarcosin.

Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht: (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (b2) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{12/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose); (b3) Trialkylphosphate; (b4) Wollwachsalkohole; (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate; (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie (b7) Polyalkylenglycole.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolin-derivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingegatter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke-, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol Polymere wie z. B. Luvisquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L, Grünau GmbH), Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolymide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen.

Beispiele

Beispiel 1

Zu einer gerührten klaren Lösung von 10 g (46,2 mmol) Chitosan (Hydagen® CMF, Molgewicht ca. 1.000.000 Da, Deacetylierungsgrad: 82%) in 600 ml Wasser und 23,1 ml 2N Salzsäure wurden bei 30°C 4,65 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser gegeben, wobei sich ein pH-Wert von 6,1 einstellte und die Lösung austrübte. In die gerührte Mischung wurden 5,1 g (50,8 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 20 ml Aceton langsam

zutropft, wobei der pH-Wert in einem Bereich von 6,1 bis 6,4 gehalten wurde. Die allmählich klar werdende Mischung wurde noch 1,5 h bei 30°C gerührt und das Lösungsmittel dann im Vakuum entfernt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, die Menge an Bernsteinsäureanhydrid jedoch halbiert. Es wurde ein schwach trübes, viskoses, gelartiges Produkt erhalten, das bei pH-Werten oberhalb von 7 klar wurde.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Bernsteinsäureanhydrids 51 mmol Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Bernsteinsäureanhydrids 51 mmol Phthalsäureanhydrid eingesetzt. Es wurde eine gelig viskose, klare Masse erhalten.

Beispiele 5 bis 8 Vergleichsbeispiel V1

Jeweils 0,5 g der nach den Herstellbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Biopolymeren (Beispiele 5 bis 8) sowie 0,5 g eines handelsüblichen Chitosans (Vergleichsbeispiel V1) wurden in 100 ml einer 25 gew.-%igen Lösung von Kokosfettalkohol + 2 EO-sulfat-Natriumsalz (Texapon® NSO, Henkel KGaA) bzw. einer 20 gew.-%igen Lösung von Kokosalkylglucosid (Plantaren® 1200, Henkel KGaA) gelöst. Im Fall der erfindungsgemäßen Dicarbonsäureanhydridderivatisierten Biopolymere wurden klare Lösungen erhalten, die auch im alkalischen Bereich nicht austrübten. Im Fall des Handelsproduktes resultierten in beiden Fällen trübe Lösungen.

Anwendungsbeispiele 9 und 10

Tabelle 1

Shampooformulierungen

Komponente	Handelsprodukt	Bsp.9 Gew.-%	Bsp.10 Gew.-%
Biopolymer gemäß Beispiel 1		3,0	3,0
Kokosfettalkoholethersulfat	Texapon® NSO	12,0	-
Proteinhydrolysat	Gluadin® W 20	1,0	-
Alkylpolyglucosid/Ethersulfat	Plantaren® PS 10	-	20,0
Wasser, Verdickungs- und Konservierungsmittel		ad 100	

Patentansprüche

1. Biopolymere mit verbesserter Tensidlöslichkeit, dadurch erhältlich, daß man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von Biopolymeren mit verbesserter Tensidlöslichkeit, bei dem man Chitosane mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane einsetzt, die ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 800.000 bis 1.200.000 Dalton und einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 75 bis 95% einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man cyclische Dicarbonsäureanhydride einsetzt, die sich von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitosane — bezogen auf den Monomerbaustein — und die Dicarbonsäureanhydride im molaren Verhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 1,5 einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einem pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 6,5 durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einem

pH-Wert im Bereich von 3,0 bis 4,0 durchführt.

8. Verwendung der Biopolymere nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)